SYNTHESE

EINES

REDUCIRTEN PYRROLS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE.

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ERLANGEN

VORGELEGT VON

HUGO WEIL

AUS LEUTERSHAUSEN.

ANSBACH

DRUCK VON J. M. BELZNER

1885.

SYNTHESE

EINES

REDUCIRTEN PYRROLS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE.

DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT ERLANGEN

VORGELEGT VON

HUGO WEIL

AUS LEUTERSHAUSEN.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

ANSBACH
DRUCK VON J. M. BELZNER
1885.

Nachstehende Untersuchung wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. E. Fischer im Laboratorium der Universität zu Erlangen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. E. Fischer und Herrn Dr. O. Fischer für den werthvollen Rath, den mir dieselben stets zu Teil werden liessen, sowie für die gütige Ueberlassung von Material meinen wärmsten und aufrichtigsten Dank auszudrücken.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545821_0063

I. Einwirkung von Blausäure auf salzsaures Diacetonamin.

Bei der Einwirkung von Blausäure auf Ketone oder auf Körper, welche die Ketongruppe enthalten, lagert sich dieselbe meist in der Weise an, dass der Wasserstoff den doppelt gebundenen Sauerstoff in Hydroxyl verwandelt, während die dadurch frei gewordene Kohlenstoffvalenz den Blausäurerest $-C\equiv N$ bindet.

Es entstehen so die Nitrile tertiärer Alphahydroxysäuren, welche auf dem bekannten Wege der Verseifung in die letzteren übergeführt werden können. In ähnlicher Weise verhält sich auch das Diacetonamin.

Die ersten Versuche darüber hat Heintz*) in Gemeinschaft mit Wislicenus angestellt und deren Resultate im Jahre 1877 veröffentlicht. Der Inhalt der Abhandlung ist kurz folgender:

Eine concentrirte neutrale Lösung von salzsaurem Diacetonamin wird mit conc. Blausäure im zugeschmolzenen Rohre auf 120° erhitzt; in der tiefbraunen Flüssigkeit befand sich in der That ein Nitril, das analysirt, und dessen Zusammensetzung gemäss der Formel $H_3C\cdot C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown C\equiv N\end{matrix}\cdot CH_2\cdot C(CH_3)_2\cdot NH_2$ gefunden wurde.

Da dieser Körper sich bei der Isolirung grösstentheils zersetzt, so wird behufs Verseifung gleich die ganze tiefbraune Mutterlauge mit dem gleichen Volum conc. Salzsäure 6 Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt.

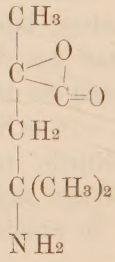
Alsdann wurde eingedampft, der gebildete Salmiak, durch Ausziehen des Rückstandes mit Alkohol möglichst zur Abscheidung gebracht, die alkoholische Lösung wiederholt eingedampft und der Rückstand in Wasser aufgenommen.

---

*) Ann. 189, S. 231.

Hierauf folgte das Fällen des Chlors durch Silberoxyd in schwefelsaurer Lösung, des überschüssig zugesetzten Silbers durch Schwefelwasserstoff und schliesslich wurde die Schwefelsäure durch Aetzbaryt genau zur Abscheidung gebracht. Das Filtrat hinterlässt beim Eindampfen farblose Krystalle, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden, deren Zusammensetzung jedoch nicht der erwarteten Amidosäure entsprach, da sie die Elemente des Wassers weniger enthielten.

Die Constitution dieses Körpers nimmt Heintz folgendermassen an:



Bei meiner Untersuchung folgte ich zunächst genau den Angaben von Heintz.

Das salzsaure Diacetonamin stellte ich mir anfangs aus dem käuflichen Oxalate durch Abscheidung der freien Base und Neutralisation mit Salzsäure, später durch genaues Zersetzen einer wässerigen Lösung des Oxalates mit Chlorcalcium dar. Letztere Methode lieferte theoretische Ausbeute, während bei der ersteren durch Zersetzung des Diacetonamins grosse Verluste entstehen.

Beim Erhitzen der conc. Lösung des salzsauren Salzes mit conc. Blausäure auf 120° bildeten sich jedoch (manchmal auch schon bei viel niedrigerer Temperatur) meist schmierige Produkte und bei weiterer Verarbeitung der Flüssigkeit in der angegebenen Weise konnten nur Spuren der erwarteten Substanz erhalten werden.

Indessen hatte ich die Beobachtung gemacht, dass die Addition der Blausäure schon bei gewöhnlicher Temperatur gelingt, wenn man die mässig verdünnte Lösung des Diacetonaminsalzes mit Blausäure längere Zeit (ca. 3 Wochen) stehen lässt. Auf diese Weise konnten nun zur Analyse hinreichende Mengen des Heintz'schen Produktes erhalten werden, und zwar lieferten bei der Verbrennung:

0,1198 gr. Substanz . . . 0,0978 gr. H_2O u. 0,2584 gr. CO_2
0,1200 „ „ . . . 0,0996 „ „ „ 0,2568 „ „

Daraus ergibt sich:

Berechnet für $C_7H_{13}O_2N$:		Gefunden:	
C =	58,7	58,8	58,4
H =	9,3	9,1	9,2

Die Substanz ist mit neutraler Reaction in Wasser leicht löslich und kann aus dieser Lösung durch conc. Alkali unverändert wieder abgeschieden werden.

In heissem Alkohol löst sie sich viel leichter als in kaltem (Heintz). Schwer löslich ist sie in Benzol und Ligroin; Toluol und Xylol zeigen grösseres Lösungsvermögen, Chloroform und Aether nehmen Spuren davon auf. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 202° C, über denselben erhitzt, sublimirt er in prachtvollen Nadeln.

Um das complicirte Verfahren mit Silberoxyd zu vermeiden, suchte ich die Methode der Isolirung zu modificiren, indem ich z. B. schwefelsaures Diacetonamin und Blausäure verwendete, mit einer der conc. Salzsäure äquivalent starken Schwefelsäure verseifte und durch Baryt fällte oder ich brachte statt des Ag_2O Bleioydhydrat in neutraler kochender Lösung in Anwendung, dampfte ein und zog mit Alkohol aus etc., aber nach allen diesen Modificationen konnte die Heintz'sche Substanz nicht erhalten werden, so dass ich bei der Anwendung von Silberoxyd in schwefelsaurer Lösung bleiben musste.

Eine Hauptschwierigkeit lag nun in der Beschaffung grösserer Mengen des Heintz'schen Körpers, da die Ausbeute immer noch im besten Falle nicht mehr als 5% betrug und zwar vollzog sich die Anlagerung der Blausäure sehr unvollkommen in neutraler d. h. nur blausäurehaltiger Lösung, viel besser in einer Lösung, die etwas freies Diacetonamin enthielt.

Die Anwendung von KCy und HCl*) anstatt der Blausäure als solche lieferte ebenfalls kein genügendes Resultat.

Da ich nun bemerkt hatte, dass die Ausbeute bei Anwesenheit von etwas freiem Diacetonamin sich vergrösserte, so machte ich den Versuch, denselben Zweck durch Zusatz von Ammoniak zu erreichen.

*) Wislicenus und Urech.

Dieser Versuch gelang in der Weisse, dass die Ausbeute nun gegen 50% der theoretischen Menge betrug. Man kann dabei von der Vorstellung ausgehen, dass die durch freiwillige Dissociation des gebildeten Cyanammoniums sehr langsam nascirende Blausäure eher zur Anlagerung befähigt ist.

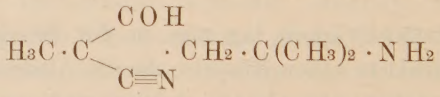
Das Verfahren ist am besten folgendes:

Man versetzt die mässig concentrirte Lösung des Diacetonaminsalzes mit der doppelten theoretischen Menge Blausäure und dann mit NH_3; es entsteht hierbei ein Niederschlag (NH_4 Cy?), der sich auf weiteren Zusatz von Ammoniak so vermehrt, dass die Flüssigkeit fast breiig erscheint; ist dieser Punkt erreicht, so fügt man kein Ammoniak mehr zu. Man lässt nun die Flüssigkeit, welche übrigens jetzt noch freie Blausäure enthält, mindestens 18 bis 24 Stunden stehen und verfährt weiter nach den Angaben von Heintz.

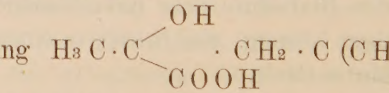
Der bei diesem Verfahren massenhaft sich ausscheidende Salmiak hat die Eigenschaft, vorhandene braune Farbstoffe in sich aufzunehmen, so dass die Heintz'sche Substanz zuletzt fast farblos sich ausscheidet.

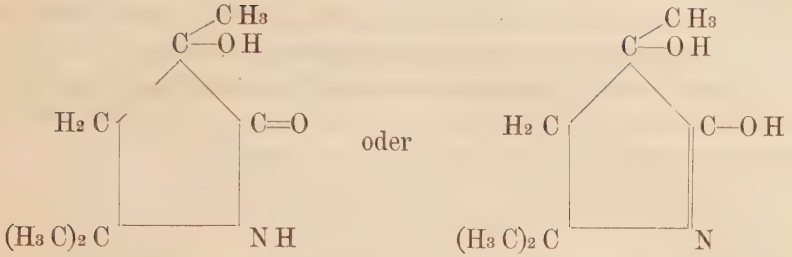
Constitution des Heintz'schen Körpers.

Nehmen wir einstweilen an, das Additionsprodukt von Diacetonamin und Blausäure, welches zweifellos die Formel

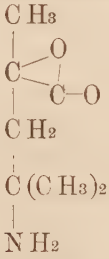


besitzt, sei zunächst in die später zu beschreibende Amidosäure von

der Zusammensetzung  übergegangen, so kann der Austritt der Elemente eines Molekuls Wasser in verschiedener Weise stattfinden. Am plausibelsten erscheint die Annahme, dass der Kohlenstoff der Carboxylgruppe den Stickstoff der Amidgruppe unter Lactim- oder Lactambildung und dem Zustandekommen eines 5gliederigen Ringes bindet, in ähnlicher Weise, wie dies bei der Bildung von Dioxindol aus den Salzen der Orthoamidomandelsäure der Fall ist, also folgendermassen:



Heintz schon führt gegen diese Auffassung den Umstand an, dass die Substanz keine Salze bildet. Dass Heintz mit dieser Salzbildung zweifellos die der phenolartig gebundenen Hydroxyle mit Basen und nicht etwa die des basischen Stickstoffs mit Säuren gemeint hat, geht aus der von ihm aufgestellten Formel



hervor, nach welcher die Verbindung eine noch viel grössere Basicität besitzen müsste als ihr nach der früheren zukommt.

Der thatsächliche Mangel ausgeprägt basischer Eigenschaften ist aber eben auch mit ein Grund, die Heintz'sche Annahme zu verwerfen, da dieser wieder besser durch eine der ersteren Formeln erklärt werden würde.

Bevor jedoch die Besprechung der Constitution weiter geführt werden kann, ist es nothwendig, die Resultate der Versuche kennen zu lernen, welche zu ihrer Aufklärung dienen sollten.

A. Prüfung auf die Anwesenheit eines alkoholischen phenolartigen oder sauren Hydroxyls.

1) Ein Gemenge von Jodmethyl mit der äquivalenten Menge Natriummethylat konnte bei 100° nicht zur Einwirkung auf die Substanz gebracht werden; es hatte sich nur Methyläther und Jodnatrium gebildet.
2) Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid wirken weder in der Kälte, noch beim Kochen auf das Heintz'sche Produkt.

3) Metallisches Kalium ist auf die in Xylol gelöste Substanz in der Kälte und Wärme vollständig wirkungslos.

Nach diesen Thatsachen ist das Vorhandensein eines alkoholischen, phenolartig gebundenen oder sauren Hydroxyls höchst unwahrscheinlich.

B. Prüfung auf die Anwesenheit einer Amid- oder Imidgruppe.

1) Jodmethyl war beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre bis auf 160° in alkoholischer Lösung sowohl, als auch für sich ohne Einwirkung, desgleichen auch wie schon bemerkt bei Anwesenheit von Natriummethylat.

2) Salpetrige Säure (resp. H_2SO_4 und $NaNO_2$) scheinen ebenfalls nicht einzuwirken, da weder die Ausscheidung eines Nitrosoproduktes etc. erfolgte, noch beim Ausschütteln mit Aether etwas in Lösung ging. Aus der eingedampften Flüssigkeit konnte durch Ausziehen mit Alkohol die ursprüngliche Substanz unverändert wiedergewonnen werden.

   Das negative Resultat dieser Reaction erscheint um so beweisender für die Nichtanwesenheit einer Amid- oder Imidgruppe, als ein von der Heintz'schen Substanz derivirender Körper, welcher nach der später aufzustellenden Constitutionsformel eine Imidgruppe enthalten muss, dessen Structur sich aber in Bezug auf die Lagerung der Atome nicht von der des Heintz'schen Produktes unterscheidet, die Nitrosoreaction der Imidgruppe in ausgeprägter Weise zeigt.

3) Verhalten zu Acetylchlorid etc. (s. A. 2) ist wenigstens für Abwesenheit einer Amidgruppe beweisend.

Nur zwei Reactionen sind es, die mit dem Heintz'schen Produkte leicht auszuführen sind. Dies ist erstens die

Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

Reibt man das Heintz'sche Produkt mit PCl_5 im molekularen Verhältniss 1 : 1 zusammen, so tritt alsbald in der Kälte unter heftiger Salzsäureentwicklung eine vollständige Verflüssigung des Gemenges ein. Ein etwa angewandter Ueberschuss von PCl_5 bleibt unzersetzt. Nimmt man nun die flüssige Masse in Wasser auf, so

scheidet sich beim Erkalten ein darin schwerlöslicher, undeutlich krystallisirter, aber leicht übersättigte Lösungen bildender, chlorhaltiger Körper aus. Derselbe wird durch kochendes Wasser nicht zersetzt und kann bei 120° getrocknet werden. Er schmilzt bei 158°.

Die Chlorbestimmung ergab folgendes:

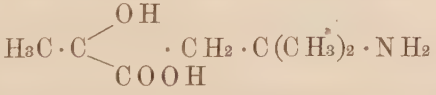
0,2326 gr. Subst. lieferten 0,2078 gr. Ag Cl
= 0,0514 „ Cl

Berechnet für $C_7 H_{12} O N Cl$:	Gefunden:
Cl = 22,0	22,1 %

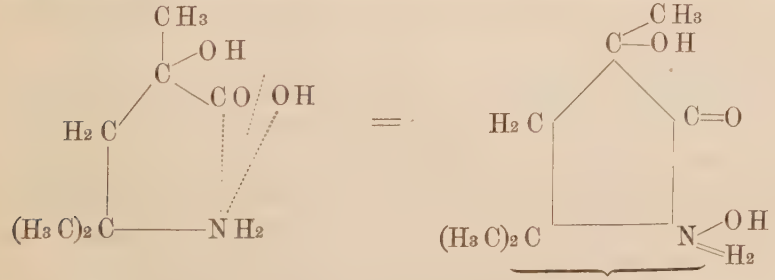
Es ist also ein Hydroxyl durch Chlor ersetzt worden. Aus der von zuerst ausgeschiedenem Chlorid filtrirten Lösung konnte zuweilen durch weiteren Zusatz von Wasser noch etwas Chlorid ausgefällt werden. Indessen blieb die Ausbeute trotz der scheinbar glatt verlaufenden Reaction nur mässig, weil anscheinend noch eine sehr leicht lösliche Phosphorsäureverbindung entstanden war.

Als zweite positive Reaction ist zu erwähnen, dass aus dem Heintz'schen Produkte durch conc. Schwefelsäure bei 100° sehr leicht die Elemente des Wassers abgespalten werden. Der dabei entstehende Körper soll später beschrieben werden, da er von seinem Ausgangsprodukte wesentlich verschieden ist und ein wichtiges Zwischenglied zur Synthese des reducirten Pyrrols darstellt. Hier sei nur erwähnt, dass er ebensowenig wie das von Heintz erhaltene Produkt befähigt ist wieder Wasser aufzunehmen.

Mit allen diesen Thatsachen steht nun die Hypothese im besten Einklang, dass die Amidosäure nicht die normale Structur

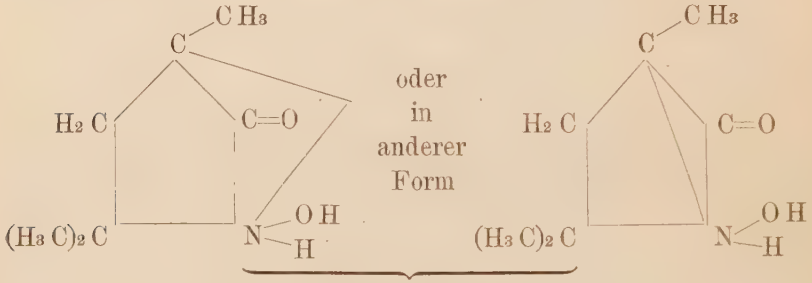


besitze, sondern die einer Ammoniumverbindung, in folgender Weise:



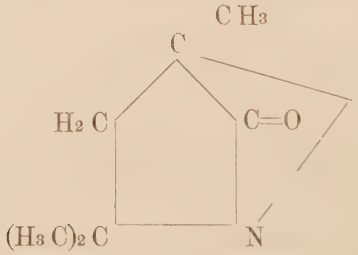
„Amidooxysäure."

Der erste Wasseraustritt erfolgt dann zwischen dem phenolartigen Hydroxyl und einem Wasserstoff des Stickstoffs. Es wird dies erklärlich, wenn man bedenkt, dass das phenolartige Hydroxyl durch das benachbarte C=O so negativ wird, dass es leicht mit dem mehr basischen Stickstoff in Bindung tritt.



Heintz'scher Körper.

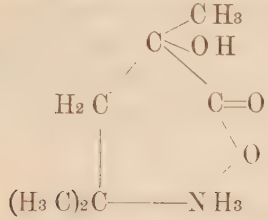
Der zweite Wasseraustritt erfolgt (durch Schwefelsäure) in der Weise, dass eine Verbindung von folgender Structur entsteht:



Durch diese Auffassung wird es ersichtlich, warum das Heintz'sche Produkt nicht mit Jodmethyl, metallischem Kalium, salpetriger Säure etc. reagirte, wohl aber bei Einwirkung von PCl_5 ein Hydroxyl durch Chlor ersetzen liess. Es ist auch klar, dass die Basicität der Ammoniumgruppe durch das benachbarte C=O vernichtet werden kann.

Der durch nochmalige Wasserabspaltung aus dem Heintz'schen Produkte erhaltene Körper entspricht, wie später gezeigt werden soll, ebenfalls in seinem Verhalten vollständig der aufgestellten Formel, desgleichen die weiteren Derivate. So z. B. lässt sich die Löslichkeit ganz gut aus diesen Formeln erklären; der Heintz'sche Körper ist nämlich als Ammoniumbase in Aether unlöslich, das zweite Anhydrid aber, als Amin, löslich.

Nimmt man für die „Amidooxysäure“ eine Betainformel an,



so würden sich die Reactionen der wasserärmeren Produkte nur äusserst schwierig mit den Formeln in Einklang bringen lassen, ja man würde den Austritt des zweiten Moleküls Wasser nur höchst gezwungen erklären können.

Amidooxysäure $C_7 H_{15} O_3 N$.

In der Flüssigkeit, aus welcher behufs Darstellung des Heintzschen Anhydrides — Cl, — SO_4 etc. gefällt worden waren und die im Wesentlichen nur noch das Letztere hätte enthalten sollen, fand sich manchmal, bald in grösserer, bald nur in sehr geringer Menge ein Körper, welcher sich von dem gesuchten Produkte sehr auffällig dadurch unterschied, dass er in Alkohol vollständig unlöslich war und daher beim Umkrystallisiren des Anhydrides aus Alkohol in kleinen farblosen Kryställchen zurückblieb.

Dieselben schmolzen bei 210°. Ueber diese Temperatur erhitzt, spalteten sie Wasser ab und gleichzeitig bildete sich ein Sublimat in Form schöner Nadeln. Diese letzteren aber waren in Alkohol löslich, schmolzen bei 202°, kurz zeigten alle andern Eigenschaften des Heintz'schen Anhydrides, so dass sie mit diesem identificirt werden konnten.

Nach diesem Verhalten war zu vermuthen, dass die in Alkohol unlösliche Substanz, die dem Heintz'schen Körper entsprechende „Amidooxysäure“ sei. Die Analyse bestätigte diese Vermuthung 0,1477 gr. Subst. lieferten 0,1246 gr. H_2O u. 0,2866 gr. CO_2.

Daraus ergibt sich:

Berechnet für $C_7 H_{15} O_3 N$:		Gefunden:
C =	52,1	51,8
H =	9,3	9,3

Die Substanz löste sich sehr leicht in Wasser mit neutraler Reaction. Durch Eindampfen dieser wässerigen Lösung konnte sie unverändert in schönen massiven Krystallen erhalten werden.

In Alkohol, Aether und allen übrigen gewöhnlichen Lösungsmitteln war sie vollkommen unlöslich.

II. Base $C_7 H_{11} ON$.

Bringt man das Heintz'sche Anhydrid mit conc. Schwefelsäure zusammen, so löst es sich darin vollkommen auf, erhitzt man nun mit mindestens der doppelten Menge conc. Schwefelsäure 1 bis 2 Stunden im Wasserbad, so treten, wie schon bemerkt, die Elemente des Wassers aus; verdünnt man nämlich die concentrirt schwefelsaure Lösung mit dem doppelten Volum Wasser und versetzt mit sehr concentrirter Alkalilösung, so scheiden sich schöne Krystallnadeln aus, die durch Ausschütteln mit Aether der Flüssigkeit entzogen werden und durch Verdampfen des Lösungsmittels und allenfallsiges Umkrystallisiren rein zu erhalten sind.

Die Analyse bestätigte den Mindergehalt der Elemente des Wassers, im Vergleich zum Heintz'schen Produkt:

0,1127 gr. Substanz lieferten 0,0904 gr. H_2O u. 0,2765 gr. CO_2
0,1334 „ „ „ 0,1080 „ „ „ 0,3270 „ „

	Berechnet für $C_7 H_{11} ON$:	Gefunden:	
C =	67,2	66,9	66,8
H =	8,8	8,9	9,0

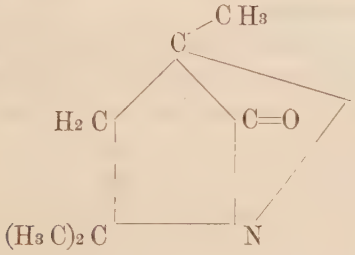
Diese Reaction verläuft quantitativ; bei der Darstellung ist ein zu grosser Ueberschuss von Schwefelsäure zu vermeiden, da sonst das Ausbringen der Base wegen Bildung grosser Mengen Alkalisulfates Schwierigkeiten macht. Ferner ist es vortheilhaft, immer nur kleinere Portionen (bis zu 10 gr.) zu verarbeiten, da hier ein Erwärmen der ganzen Masse eher möglich ist.

Als Alkali verwendet man besser eine Lösung von Aetznatron als eine solche von Aetzkali, da letzteres die Bildung von gefärbten, in die ätherische Lösung übergehenden Substanzen in höherem Grade veranlasst als jenes; im Uebrigen hat die Anwendung von NaOH noch den Vorteil, dass das auf Zusatz von Aether massenhaft auskrystallisirende Na_2SO_4 sich rasch am Boden absetzt, während das K_2SO_4 immer in pulveriger Form suspendirt bleibt.

Das Ausschütteln mit Aether ist ca. 3mal zu wiederholen.

Die „Amidooxysäure“ $C_7 H_{15} O_3 N$ lieferte, in gleicher Weise mit conc. Schwefelsäure behandelt, keine Spur einer ähnlichen Verbindung.

Dem Körper kommt nach dem früher Gesagten die Constitution



zu.

Er ist eine äusserst schwache Base; die Basicität offenbart sich darin, dass es nicht gelingt, ihn aus stark saurer Lösung mit Aether auszuziehen. Seine Salze zersetzen sich jedoch schon beim Eindampfen auf dem Wasserbade.

Die Base ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether, schwieriger in Ligroin und Benzol; mit Wasserdämpfen ist sie ziemlich flüchtig.

Der Schmelzpunkt liegt bei 141,5°, der Siedepunkt bei ca. 240. Eine Dampfdichtebestimmung nach Victor Meyer im Diphenylamindampf ausgeführt, ergab, dass die Base die einfache Molekularformel besitze.

Berechnet:	Gefunden:
D = 4,3	4,0

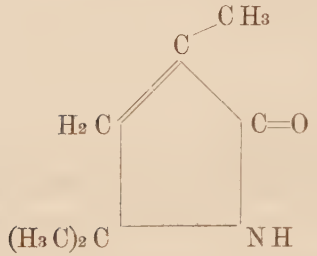
Die Base verhält sich äusserst indifferent gegen chemische Agentien, so dass nicht möglich war, folgende Körper zur Einwirkung zu bringen:

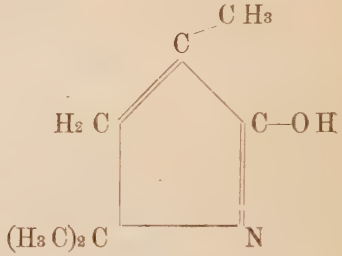
1) Jodmethyl für sich oder in einer Lösung von Methylalkohol bis zu 160° (darüber hinaus erfolgte theilweise Zerstörung), ferner Jodmethyl bei Anwesenheit der äquivalenten Menge Natriummethylat.
2) Acetylchlorid in der Kälte und beim Sieden; Essigsäureanhydrid bis 150°.
3) Metallisches Kalium (Base in Ligroin oder wasserfreiem Aether gelöst).

4) Salpetrige Säure (resp. $NaNO_2$ und H_2SO_4). Der ätherische Auszug enthielt die unveränderte Base.

5) Phosphorpentachlorid bei gewöhnlicher Temperatur. Bei 100° erlitt nur eine geringe Menge eine tiefgreifende Zersetzung. Der grösste Theil konnte unverändert wiedergewonnen werden.

Das negative Resultat aller dieser Reactionen lässt sich indessen sehr wohl die oben aufgestellte Formel erklären, während es bei der Annahme einer aus der Lactim- oder Lactamformel abgeleiteten Base





kaum so ungezwungen abzuleiten wäre.

III. Trimethylpyrrolidostyril.

Reduction der Base $C_7H_{11}ON$.

1. Einwirkung von rauchender Jodwasserstoffsäure.

Erhitzt man die Base $C_7H_{11}ON$ mit HJ zum Sieden, so wird zwar etwas Jod frei, allein die Reaction ist auch nach Zusatz von amorphem Phosphor bei 120° im zugeschmolzenen Rohre so unvollkommen, dass nach dem Versetzen des Röhreninhalts mit einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure und Uebersättigen mit Alkali die ursprüngliche Base mit kaum verändertem Schmelzpunkte wiedergewonnen werden konnte. Auch nach dem Erhitzen mit HJ auf 160° zeigt die gereinigte Substanz noch keinen constanten Schmelzpunkt. Erst bei 180° ist die Reaction vollendet. In dem braunen Röhreninhalte befinden sich gut ausgebildete Krystalle, die das jodwasserstoffsaure Salz einer neuen Base darstellen und von grosser Löslichkeit in Wasser sind.

Der mit Wasser verdünnte Röhreninhalt wurde filtrirt, dann, wie vorhin bemerkt, mit H_2SO_3 versetzt und mit Alkali übersättigt. Es scheiden sich dabei weisse Krystalle ab, die denen der ursprünglichen Base sehr ähnlich sind und äusserst leicht von Aether aufgenommen werden. Die aetherische Lösung wurde dann über Ba O getrocknet und der Aether auf nicht überhitztem Wasserbade verdunstet; es hinterblieben nun Krystalle, die sich dem Ansehen nach nicht von der ursprünglichen Base unterschieden. Der Schmelzpunkt des durch Sublimation gereinigten jodfreien Körpers liegt indessen bei 79°5, auch zeigte er eine viel grössere Löslichkeit in Wasser, Aether, Alkohol, Benzol und Ligroin, ferner eine ziemlich grosse Basicität. Mit Wasserdämpfen verflüchtigte er sich leicht, in geringer Menge sogar schon mit Aetherdampf. Auch beim Liegen an der Luft verflüchtigt er sich (zumal im feuchten Zustande) etwas und bildete deshalb mit HCl schwache Nebel.

Im nicht vollkommen reinem Zustande haftet dieser Base ein jodoformähnlicher Geruch an, der indessen im reinsten Zustande verschwindet.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1270 gr Substanz lieferten 0,1197 gr H_2O und 0,3071 gr CO_2

Berechnet auf $C_7H_{13}ON$:	Gefunden:
C = 66,1	65,9
H = 10,2	10,4

Diese Base ist also aus ihrem Ausgangsprodukt durch Addition zweier Atome Wasserstoff entstanden. Ein weiteres Reductionsprodukt konnte bis zu 200° nicht erhalten werden, es scheint alsdann eine tiefgreifende Zersetzung stattzufinden.

Die Ausbeute an Base war indessen eine sehr geringe, indem aus 3 gr. des Ausgangsmateriales nur ca. 0,3 gr. Reductionsprodukt erhalten wurden. Es liess sich jedoch dieses letztere auf einem anderen Wege in grösserer Menge gewinnen.

2. Einwirkung von Natriumamalgam etc. auf die Base $C_7 H_{11} O N$.

Lässt man auf eine wässerige schwachsaure Lösung der Base $C_7 H_{11} O N$ 2 p. ct. Natriumamalgam einwirken, so findet allerdings eine Reduction statt, allein das nach tagelangem Einwirken eines bedeutenden Ueberschusses gewonnene Produkt zeigte immer noch keinen constanten Schmelzpunkt, obgleich derselbe bis zu 30° von dem der ursprünglichen Base differirte.

Eine vollständige Reduction indessen kann durch die Einwirkung von metallischem Natrium auf die in Alkohol gelöste Substanz herbeigeführt werden. Es geschieht dies am besten in folgender Weise:

Man löst die Substanz in so viel Alkohol, dass sie in mässiger Wärme darin gelöst bleibt; alsdann trägt man am Rückflusskühler, anfangs in der Kälte, später unter Erwärmen das $2-2^1/_2$ fache der theoretischen Menge metallischen Natriums ein. Die nach dem Erkalten fest gewordene Masse zersetzt man dann portionenweise durch Wasser, fügt so viel Alkalilösung hinzu, dass sich der Alkohol als Schicht abscheidet und schüttelt mit Aether aus. In der ätherischen Flüssigkeit befindet sich dann neben Alkohol die neue Base; man verdunstet nun Aether und Alkohol, letzteren bei möglichst niedriger Temperatur und erhält nun im Rückstand einen Körper, der durch Sublimiren oder besser durch Destillation von noch anhängendem Alkohol etc. befreit wird. Er siedet bei ca. 220° und geht bei der Destillation als farblose Flüssigkeit über, die zu prachtvollen Krystallmassen erstarrt.

Auch ihm haftet im nicht ganz reinem Zustande ein äusserst penetranter Geruch an, der jedoch nicht ihm, sondern einer später zu beschreibenden sauerstofffreien Base eigenthümlich ist.

In allen Eigenschaften stimmt er vollständig mit dem durch HJ erhaltenen Körper überein.

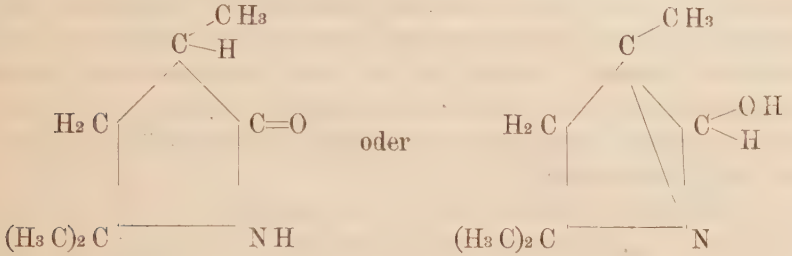
Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1320 gr. Substanz lieferten 0,1424 gr. H_2O u. 0,3456 gr. CO_2.

Berechnet für $C_7 H_{13} O N$:		Gefunden:
C =	66,1	66,1
H =	10,2	10,3

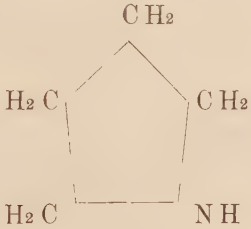
Constitution:

Seiner Entstehung nach können dem Körper $C_7H_{13}ON$ nur zwei Formeln zukommen, nämlich:



Die Entscheidung ist in diesem Falle einfach, da der Körper sich sehr leicht in eine Nitrosoverbindung überführen lässt, während alkoholische oder phenolartige Hydroxyle nicht nachweisbar sind; so z. B. wirkt metallisches Kalium nicht auf die in Ligroin gelöste Substanz ein, PCl_5 konnte bis zu 100° nicht zur Einwirkung gebracht werden, ebensowenig Acetylchlorid beim Sieden.

Es ist daher der ersteren Formel der Vorzug zu geben. Nach dieser Formel lässt sich die Base als das Derivat eines vollständig reducirten Pyrrols



auffassen.

Ich will dieses reducirte Pyrrol „Pyrrolidin“ nennen, um dabei an seine Verwandtschaft mit dem Pyrrol und Pyrrolin einerseits und dem Piperidin andererseits zu erinnern und seine basischen Eigenschaften durch den Namen anzudeuten.

Die Base $C_7H_{13}ON$ lässt sich dann als Trimethylpyrrolidostyril auffassen.

Nitrosoverbindung des Trimethylpyrrolidostyrils.

Löst man die Base in Wasser, fügt verdünnte Schwefelsäure hinzu und trägt nun etwas $NaNO_2$ ein, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv gelb; auf Mehrzusatz von $NaNO_2$ scheidet sich ein

schön gelb gefärbtes Oel ab, welches nach einiger Zeit plötzlich zu gelben glänzenden Blättchen erstarrt.

Dieselben lösten sich ausserordentlich leicht in Aether; die ätherische Lösung wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und schliesslich durch Verdunsten des Aethers die Verbindung rein erhalten. Dieselbe schmilzt bei 98° ohne Zersetzung und besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch.

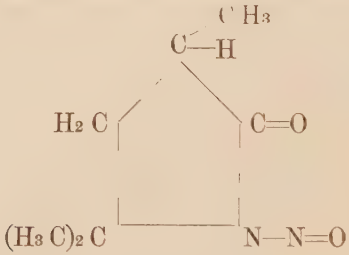
Sie gibt in ausgezeichneter Weise die Liebermann'sche Reaction auf Nitrosokörper.

Die Stickstoffbestimmung ergab Folgendes:

0,1406 gr. Subst. lieferten 21,7 Cbcm. N bei 11° C und 727 mm. = 0,024738 gr. N.

Berechnet für $C_7 H_{12} N_2 O_2$:	Gefunden:
N = 17,8	17,6 %

Durch die Bildung der Nitrosoverbindung ist der Beweis geliefert, dass die Base $C_7 H_{13} O N$ eine Imidgruppe enthält. Die Nitrosoverbindung muss infolge dessen die Constitution



besitzen.

IV. Trimethylpyrrolidin $C_7 H_{15} N$.

Destillirt man das Trimethyloxypyrrolidin mit Zinkstaub, so geht bald in die Vorlage eine betäubend cominähnlich riechende rothe Flüssigkeit über, die sich nach einigem Stehen von einer wässerigen Schicht trennt. Durch Destillation im Wasserdampfstrome konnte daraus ein auf dem Wasser schwimmendes farbloses Oel erhalten werden, welches stark alkalische Reaction zeigte und mit HCl wie das Ammoniak Nebel bildete.

Schon nach kurzer Zeit färbt sich die Verbindung an der Luft roth, weshalb sie gut verschlossen aufbewahrt werden muss.

Die Versuche, ein salzsaures oder schwefelsaures Salz zu erhalten, gelangen nicht, da nach dem Abdunsten der mit den verdünnten Säuren versetzten Flüssigkeit nur harzähnliche, rothe Massen mit grünlichem Reflex zurückblieben.

Ein Platinchloriddoppelsalz konnte ebenfalls nicht erhalten werden.

Versetzt man eine ätherische Lösung des Oeles mit einer solchen von Pikrinsäure, so färbt sich die Lösung zunächst dunkel und der intensive Geruch der Base verschwindet; beim Abdunsten scheiden sich zunächst chocoladebraune kaum krystallisirte Massen aus, die jedenfalls ein Pikrat darstellen, da beim Versetzen mit Alkali sofort der Geruch der Base in intensivster Weise auftritt.

Zur Analyse ist jedoch dieses Pikrat ungeeignet.

Mit $HgCl_2$ bildet die Base einen weissen, unlöslichen Niederschlag.

In Wasser ist das Oel schwer löslich, scheint aber ziemlich viel Wasser in sich aufzunehmen; in Akohol und Aether löst es sich mit grösster Leichtigkeit.

Zur Analyse musste ich die gereinigte Base selbst verwenden; ich trocknete sie zunächst mit BaO und destillirte aus dem Oelbad, wo sie bei ca. 160° als farblose, intensiv riechende Flüssigkeit übergeht.

Das Destillat muss sofort behufs Analyse in's Röhrchen eingeschmolzen werden, da sonst durch Anziehung von CO_2 und weitere Zersetzungen fehlerhafte Resultate hervorgerufen werden.

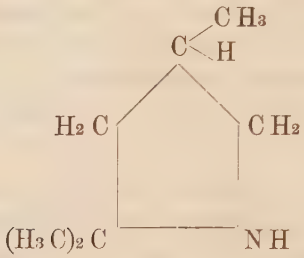
Die Analyse ergab folgendes:

0,1806 gr. Substanz lieferten 0,2103 gr. H_2O und 0,4927 gr. CO_2

Berechnet für $C_7H_{15}N$:		Gefunden:
C =	74,3	74,4
H =	13,2	12,9

Die N-Bestimmung war wegen der nachweisbar eminenten Flüchtigkeit der Base im Gasstrome nicht vollkommen genau.

Ihrer Entstehung nach muss die Base die Constitution



besitzen und erscheint somit als Trimethylpyrrolidin.

Sie ist der erste Repräsentant einer den Piperidinen analogen Körperklasse der Pyrrolreihe.

Zusammenstellung einiger physikalischer Eigenschaften der unter I—IV beschriebenen Körper.

Formel	Schmelzp.	Form	Löslichkeit in		
			Wasser	Alkohol	Aether
$C_7 H_{15} O_3 N$	210°	Kurze massive Prismen	leicht	nicht	nicht
$C_7 H_{13} O_2 N$	202°	Derbe mehr rundl. Krystalle	„	ziemlich leicht	„
$C_7 H_{11} O N$	141,5 Siedp. ca. 240°	Concentrisch gruppirte Aggregate oder schöne prism. Krystalle	„	leicht	ziemlich leicht
$C_7 H_{13} O N$	79,5 Siedp. ca. 220°	„ manchmal auch zarte 4seitige Täfelchen	sehr leicht	sehr leicht	sehr leicht
$C_7 H_{15} N$	Siedp. ca. 160°	flüssig	schwer	„	„